19 日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

[®] 公開特許公報(A) 昭61-254161

⑤Int`Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和61年(1986)11月11日

A 23 L 1/275

7110-4B

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

国発明の名称 天然色素の安定化方法

②特 願 昭61-101887

20出 願 昭61(1986)5月1日

⑫発 明 者 ナバグナナ サウンダ アメリカ合衆国コネチカツト州ニユー ミルフォード・グ

リ ヘツテイアラクク ツドヒル ロード 11

1

四発 明 者 ドロシイ ジーン ム

アメリカ合衆国ミネソタ州ブルーミントン, アウト クラ

フェット プロード 6100

⑪出 願 人 ソシェテ デ プロデ

スイス国プベイ,ピー オー ボックス 353

ユイ ネツスル ソシ

エテ アノニム

四代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名

最終頁に続く

明 柳 鸖

1. 発明の名称

天然色素の安定化方法

2. 特許請求の範囲

(1) 1個又はそれ以上のカルボキシル基を含む天然又は天然と同一色素の安定化方法において、色素を無機多価カチオンおよび1個又はそれ以上のカルボキシル基を有するハイドロコロイドを水性アルカリ媒体中で組み合せて、安定化色素複合体を得ることを特徴とする、上記方法。

(2) 色素はベタニン、ブルガキサンチン、ビキシン、ノルビキシン、クロセチンおよびこれらの組み合せから成る群から選択する、特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) カルシウム、マグネシウム、マンガン、 亜鉛、 銀、 鉄、 アルミニウムおよびこれらの組み合せの 水溶性塩から成る群から選択した塩を添加して、 無機多価カチオンを水性媒体中に導入する、 特許 請求の範囲第1項又は第2項記載の方法。

(4) 1個以上のカルボキシル基を有するハイドロ

コロイドはベクチン、ガム、ゼラチン、加工セルロース、これらの誘導体、これらの場およびこれらの組み合せから成る群から選択する、特許請求の範囲第1項から第3項のいずれか1項に記載の方法。

(5) 水性媒体の pHは約7.5~13.5の範囲にある、特許請求の範囲第1項から第4項のいずれか1項に記載の方法。

(6) 水性媒体の別は約9.5~12.0の範囲にある、特許請求の範囲第5項記載の方法。

(7) 約0.05~6.0重量部の多価カチオンは媒体中で1重量部の色素と相み合せる、特許請求の範囲第1項から第6項のいずれか1項に記載の方法。

(B) 約2~400重風部のハイドロコロイドは架体中で1重風部の色素と組み合せる、特許請求の範囲第1項から第7項のいずれか1項に記載の方法。

(9) 安定化色素複合体の形成後、pilを酸性値に調整する、特許請求の範囲第1項から第8項のいす

- 2 -

れか1項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

.

本発明は天然色素の分野に関する。さらに詳細には、本発明は相当する未処理色素に比較して酸素、熱、光および水分に対し改良安定性および改良水溶解性を有する天然色素複合体の製造に関する。

植物又は動物起源由来の色素は古くから各種食品および非 - 食品智色適用に対し使用されている。

しかし、これらの天然色素は容易に酸化、熱、 光および水分解を受ける不利に一般に苦しむ。さらにこれらのいくつかの天然色素は非水溶性 (カロチノイド)であるか、又は酸性溶液に溶解しない(ビキシン、ノルビキシン)。

天然色素の使用、特に飲料における使用に関する付加的問題は酸性別で水溶性である黄色又は橙色を有する天然色素を入手しえないことである。ある適用では、脂溶性黄色色素を乳化し黄色を得ることは充分に可能である。しかし、飲料のようなある適用では要求される透明度は水溶性色素に

- 3 -

よつてのみ満足することができる。

天然色素のこれらの不利は各種最終用途に対した。 着色剤としてその全般的適用性を非常に限定するた でつて各種手段は天然色素の安定性を改良するために示唆された。これらはアスコルビン酸又は抗酸化剤のような色素に対する各種添加物の使用を含んでいる。別法では、酸素、熱、光又は水分の含んでいる。別法では、酸素、熱、光又は水分の利用性のようなこれらの天然色素を取り巻く環境を調整する試みがなされた。

これらの方法は色素の安定性改良にいくらかの成功を経験したが、これらの方法のどれ1つとして広い範囲の適用、特に飲料のような食品にこれら天然色素を十分に使用することができるだけの安定性を改良しなかつた。さらにこれらの方法は色素の水不溶解性と関連する問題を解決しなかつた。

1 個又はそれ以上のカルボキシル基を有する天然色素の安定性および水溶性を改良する方法のあることがわかつた。この方法は上記論臓の実質的にすべての不利を回避する。

- 4 -

これらの安定性および水溶性を改良するために本発明で処理しやすい色素は1種又はそれ以上のカルボキシル基を含む植物又は動物起源由来の天然色素である。さらに色素はアルカリ性条件下でも水溶性であるべきである。

このような色素は、限定されるものではないがビキシン(アンナツトー由来)、ノルビキシン(アンナツトー由来)、ペタニン(ビート根由来)、ブルガキサンチン(ビート根由来)、クロセチン(サフラン由来)などを含む。

通. 例 天 然 - 同 一 色 素 と し て 飲 用 さ れ る 天 然 色 素 の 合 成 的 に 製 造 さ れ た 同 等 物 も 適 用 で き る 。 合 成 的 に 製 造 さ れ た 色 素 は 天 然 由 来 の こ れ ら の 相 対 物 と 構 造 お よ び 性 質 の 双 方 で 実 質 的 に 同 ー で あ る 。

上記色素のいずれも個個に又は相互に組み合せ て使用することができる。

アンナツト-種子から得たノルビキシン/ビキ

- 5 -

ピート根から得られるペタニンおよびプルガキ・サンチンは多数の方法により得ることができる。 四えばペアトリス フーツ カンパニー、シカゴ、イリノイから商業的に得ることができる。別法ではピート抽出液は周知方法により例えばピートをなし、のできる。商業的

- 7 -

本発明の複合体形成に必要な第3成分は水分散性/水可溶性ポリマー、すなわち少なくとも1個又はそれ以上のカルボキシル基を有するハイドロコロイドである。一般に約2~約400重量部、好ましくは約20~約120重量部のハイドロコロイドが乾燥重量基準で色素1重量部について使用される。ハイドロコロイド使用量に対する上限曲は実際上粘度を考慮することにより大部分は限定される。

ハイドロコロイドの塩および誘導体も適する。

又は製造したビート抽出物は直接又はさらに好ましくは色素を部分精製後使用することができる。このような部分精製は破酵、透析、限外は過および当業者に周知の同様の技術により達成することができる。例えばホン エルベらの米国特許第4・027・042号明細書参照。これは精製技術として酸酵を開示する。

一般に約0.05の個量のでは、100の個量のでは、100ののでは、100ののでは、100のでは、10

- 8 -

当業者は本発明で適用できる付加的ハイドロコロイドを容易に確かめることができる。 1 種又はそれ以上のこれらのハイドロコロイドは同時に使用することができる。

いくつかのハイドロコロイド又はハイドロコロイドスはハイドロコロイドスはハイボ加に対し、付加的多価カチオンを発生でおくことができる。例えば、アラビアガムは〇. 7重量%のマグネシウムができる。従つて、アラビアガム又は同様の多のカルシウムおよび〇. 2重量%のマグネシシ価がある。できてものかがある。できているのかがある。

例えばノルビキシンをアラビアガムと組み合せる場合、ノルビキシン:多価カチオン:アラビアガムの最適重量比は1:0.3:20~1: 0.8:80の好ましい範囲にある。他の色素およびハイドロコロイドに対しては任意の特別の組み合せに対する最適濃度は使用する特定色素およびハイドロコロイドにより変化する。一般に特別

- 9 -

の成分設度の選択に上記範囲のように広い範囲を使用することができ、これは満足できる結果を与える。

色素を安定化するために、色素、ハイドロコロイドおよび多価カチオン源は同様で7.5~
13.5、好ましくは8.5~13.0、もつとも好ましくは9.5~12.0の範別の値に調整した水性媒体に添加する。アルカリ性媒体は色素の溶解を促進し、色素およびハイドロコロイドの双方のカルボキシル基を解離させ、それによのであのカチオンと相互作用させて本発明の食用許容被又は塩

各種成分は任意の順序で相互に組み合せることができるが、最初に色素を水性媒体に約0.01~5.0重量%、好ましくは約0.05~1.0重量%の量で添加し、水性媒体のPHは色素の添加前又は後に上記アルカリ性条件に調整することが望ましい。

基は所要値にpHを調整するために使用することが

できる。

- 11 -

換言すれば1分子の多価カチオンはハイドロコロイド分子の1個のカルボキシル基および色紫分子の1個カルボキシル基に結合することが最適である。

しかし、カチオンのあるものは所望する。唯1個の色素および1個のハイドロコイドロコのを発展である。 このは 分 分 で の の と で あ る る と で あ る る と で あ る る と で あ る る と と で あ る る る と と で あ る る る と と で あ る る る と と で な で は な い か こ な 安 定 化 天然の 夜 の が の さ な と で を 変 に で は な い 。 こ の よ う な 無 関 係 の が が に な 良 で は な い が 。 こ の よ う な 無 関 係 の が が に な 良 で は な い が 。 と の よ う な 無 関 係 の が が に な 良 で は な な が が に な 良 で は な な が に な 良 で は な な が に な 良 で は な な に で は な な か に な け で は な が な に で は な な に で は な が な に で は な が な な に で に で に で に で に が な ら に で に で に が る こ に で に で に い る 。

. 安定化色素複合体の形成後、必要ではないが、一般に約1~7、好ましくは約2~6、もつとも望ましくは約3~3.5のpH範囲の酸性値に水性媒体のpHを下げることが望ましい。この酸性pHは水素結合の形成を促進し、処理天然色素の多数の

好ましくは多価カチオン源は次に上記量で添加される。乾燥粉末として又は溶液の部分として窓加することができる。

最後に、上記量のハイドロコロイドは水性媒体に添加される。乾燥粉末として、又は粉末形である場合ハイドロコロイドを分散することが一層困難である限り好ましくは溶液の部分として添加することができる。

望ましくは、各成分が水性媒体に添加された後、 生成混合物は一般に約5~60分、有利には約1 0~40分複拌する。より永い保持時間は使用することができる。

相互作用が行なわれる温度は本発明方法では臨界的ではない。約5~80℃、好ましくは約20~50℃の範囲の温度、有利には環境温度で行なうことができる。

理論に縛られたくはないが、安定化天然色素複合体は水素結合又は多価カチオン構によるイオン 結合により色素とハイドロコロイド物質間に生ず る架構結合の結果として形成されると信じられる。

- 12 -

安定性に有利である。

色素 / カチオン / ハイドロコロイド複合体は精 製せずに製造したものを直接着色物質として使用 することができる。単離は不要である。飲料、チーズなどのような多くの適用において同様に使用 することができる。しかし、恐らくは過剰の水は 濃縮液又は乾燥粉末組成物を供するために水性媒 体から除去される。

- 14 -

合、必須ではないが、マルトデキストリン又は加 エトウモロコシ澱粉のようなキャリアを色茶 - ハ イドロコロイド複合体混合物に添加することが望 ましい。噴霧乾燥技術を使用する前に真空蒸溜又 は同様の技術を使用することにより混合物から過 割水の大部分を 最初に除去することが望ましい。 一般に入口約120~200℃および出口70~ 90℃の噴霧乾燥温度は満足できることがわかつ た。

濃縮液又は乾燥粉末調製物中の天然色素複合体 の濃度は水性媒体の出発色素濃度、色素対使用ハ イドロコロイド比、除去水銑、および他のこのよ うな因子により広く変化する。しかし、天然色素 の色が強烈であるので、〇. 1~3. 〇重量%の 色素を含む磯縮液又は少なくとも1.0重匠%、 好ましくは2.0~10.0重量%の色素を含む 乾燥粉末調製物を製造することで実際上の目的に 対しては十分であることがわかつだ。乾燥調製物 は任意の適当な粒度まで粉砕し、乾燥・混合生成 物の色素源として使用することができる。

- 15 -

のために示す。例中部および%は重量による。し かし、これらの例は決して本発明を限定するもの として解釈すべきではない。

例 1

色素は主としてノルビキシンである商業的に入 手しうる(ミルズ ラボラトリーズ、インコーポ レーテツド)アンナツトー食用着色料(プリツク ス26°、色素濃度2.8%)を苛性ソーダを使 用して11.6のpliに調整し、0.168重量% . 色素水性溶液を供する。次にこの60㎡のアンナ ツトー溶液(100. 8gノルビキシン)を40 心の10重量%アラピアガム水性溶液(38.9 g の カ ル シ ウ ム お よ び マ グ ネ シ ウ ム を 含 む 4 〇 〇 〇gアラビアガム)と合せる。この混合物を環境 温度で30分攪拌し、次にpHを塩酸により3.0 に顕整する。

次に生成奢色料調製物は30°プリツクスの履 終濃度まで50℃の温度で真空蒸溜にかけ、液体 遊縮物を供する。この液体濃縮物を使用して、約 2重量%の色素を含むこの着色料の乾燥粉末調製

本発明の処理天然色素は酸化、熱、光および水 分に対し改良安定性を有し、相当する未処理相対 物よりはるかに長時間これらの色調を保有する。 さらに処理色素の溶解性は液体適用において一層 高い透明度を供するように改良される。さらに本 発明により、代表的には約3.0~3.5の pHの 液体飲料適用に使用することができるように酸性 PHで水溶性である色素複合体が製造される。本発 明によれば、酸性pH条件の液体飲料に黄色又は橙 色を生ずる天然色素を供することができる。さら に詳細には、本発明により製造されたノルビキシ ン色素複合体は0.0008~0.001 重量% 色素の濃度で水性酸性環境で橙色を供する。さら に稀薄濃度、すなわち〇、〇〇〇〇8~

〇. 〇〇〇1重量%色素で使用される場合、黄色 が付与される。

本発明の安定化色素は乾燥飲料ミツクス、液体 飲料生成物のような食品適用、医薬適用、化粧品 などを含む多種の用途に使用することができる。 本発明の基本的概念を記載したが、次例は例示

- 16 -

物を150℃の入口温度および75℃の出口温度 で液体機縮物を噴霧乾燥することにより得る。

例1で製造した噴霧乾燥粉末調製物は次の組成: 82.00 重量%

シラツブ(ブリツクス 42°) 17.46 重量% クエン酸 0.15 重量% クエン酸カリウム 0.05 重 服 % オレンジ抽出物

0.30 重量%

ノルビキシン/

髙フラクトース コーン

アラビアガム粉末 0.04 館 節 % を有する液体のオレンジフレーパ付与飲料に対し 着色料として使用する。

透明な3.5のpHを有する橙色飲料をこうして 得る。

例 3 (比較例)

.例 2 で 製造したものと同じ飲料を、 例 1 の 未処 理ノルビキシン食用着色料を使用することだけを 除いて木例で製造する。各飲料に使用する色素量

- 17 -

は同一である。例2の飲料および本例の飲料を透 明ガラス瓶に熱・充塡し、試料は室温で暗所に貯 蔵する。飲料は分光光度計測定により定時間隔で 色調保持に対し監視する。結果は次の通りである:

色保持%

貯蔵時間(週)

0

試 料 <u>1</u> <u>4</u> <u>8</u> <u>12</u> <u>16</u> 処理ノルビキシンを

含む飲料 98 97 95 92 92 未処理ノルビキシンを

82 10 0 0 上記表から明らかにわかるように、処理ノルビ キシンを含む飲料は未処理色素を使用する飲料に 比較してこの飲料適用ですぐれた色調保持を示す。 さらに、処理色素を含む飲料溶液は又実質的に光 学的に透明の,ままである。対照的に未処理ノルビ キシンにより着色した飲料は酸性pHでアンナツト 一色素が不溶性のため貯蔵僅か2日後に非常に混 濁するようになる。

例 4

含む飲料

- 19 -

150℃および出口温度75℃で23° ブリツク スの濃縮物を噴霧乾燥することにより製造する。 ノルビキシン複合体を含む着色料調製物は次の

粗成:

	Æ	8 3				•								9:	2.	79	重	量	%	
	ア	ス	⊐	ル	۲	ン	酸							(0.1	12	重	囲	%	
	2	I	ン	酸										,	1.6	31	重		%	
	ク	I	ン	酸	ナ	۲	IJ	ゥ	۵					• 1	١. ٤	0	重	丑	%	
	ォ	ν	ン	ジ		フ	V	-	バ					- 1	. 5	0	Ħ	鱼	%	
	笤	色	料	粉	末									() . 1	8	噩	M	%	
を	有	す	る	乾	燥	ソ	フ	٢		۲	IJ	ン	2	ξ	ッ	ク	ス	ĸ	対	ι
智	色	物	質	بح	U	τ	使	用	す	る										

229の上記乾燥ミツクスに240 配の冷水を 添加すると、すぐれた透明性を有するpH3.5の 歴色を有するソフト ドリンクが得られる。

0.074重量%のノルビキシン色素を含む水 性溶液を色素は主としてノルビキシンである商業 的に入手できる(ミルズ ラポラトリーズ、イン コーポレーテツド)アンナツトー食用着色料から

色素が主としてノルビキシンである商業的に入 手できる(ミルズ ラボラトリーズ、インコーポ レーテツド) アンナツトー食用着色料 (ブリック ス26°、色素濃度2、45%)の822まおよ び水7393gにより0、245重量%ノルビキ シン溶液を形成させ水性溶液を製造する。この溶・ 液のpHは苛性カリにより10、5に調整する。こ の溶液に233gの水に溶解した塩化カルシウム 2 水塩 6 . 9 g および追加の水 2 1 . 2 2 kg を添 加する。この混合物を30分投拌後、23kgの水 に溶解した470gのアラビアガムを添加する。 この混合物は追加の30分攪拌し、次にpliは塩酸 により3.5に調整する。

この替色料調製物に、250gのマルトデキス トリン(マルトリンM‐100、グレーン プロ セシング コーポレーション、ムスカチン、アイ オワ)を添加し、70℃の温度で0. 76kg/ cm² 真空下に蒸溜することによりプリックス 23°の液体激縮物を製造する。約2重量%の色 素を含むこの着色料の乾燥粉末調製物は入口温度

- 20 -

製造し、pllは苛性ソーダにより12.0に調整す る。8. 0 配(5. 9 啊ノルビキシン)のこの溶 液をクエン酸マグネシウム4水塩の3重量%水性 溶液 O. 6 2 配に添加し、pilは苛性カリにより 12.0に調整する。この混合物は環境温度で4 O分攪拌し、次に10. Oneの低-メトキシル ペクチン(ハーキュレス、インコーポレーテツド、 ミドルタウン、ニューヨーク)の2重量%水性溶 液を添加する(200mgペクチン)。この混合物 は40分損拌後、生成着色料調製物のpllは塩酸に より3.0に調整する。

例 6

商業的に入手できるビキシン食用着色料を乾燥 粉末形で得る。(クル・ハンセンズ ラポラトリ - 、インコーポレーテツド)1.35重量%のビ キシン色素を含む水性分散体を製造し、pliは苛性 カリにより12. 5に調整してビキシンを溶解し 溶液を形成させる。このピキシン溶液2、5 般に .10.0 配のアラビアガム10重風%水性溶液を 添加し、容量を水により25 心に調整する。混合

- 21 -

物は40℃で30分提拌し、次にpHは塩酸により3.5に調整する。次に生成着色料調製物は水により100㎡の最終容量に稀釈し、次の処方:

蔗糖、グラニュル 57.84 重量%
デキストロース シラツブ、

碧色料液体 3.90 重量%

を有するハード キャンディに対し食用着色物質 として直接使用する。

すぐれた色調安定性を有する透明、橙色ハード キヤンディを得る。

例 7

色素は主としてベタニンおよびブルガキサンチンから成る商業的に入手できるピート ジュース 濃縮液と水で 4 倍まで稀釈する。次に pll は 塩酸により 1 . 0 に調整し、溶液は環境温度で 4 時間投拌する。次に溶液は苛性カリにより pll 5 . 0 に調整し、透析管に注ぎ入れ、 4 回交換の水に対し8

- 23 -

3.5の別を有し、すぐれた色調安定性を有する透明、赤色飲料をこうして得る。

<u>M</u> 8

ノルビキシン色素の〇. 〇74重量%水性溶液を色素が主としてノルビキシンである商業的に入手できるアンナツトー食用着色料から製造する。 pllは苛性カリにより9. 8 に調整する。このノルビキシン溶液の8. 〇 w 試料に、次の2 価金属塩溶液をそれぞれ添加する:

- (b) 1. 10 配のアスコルビン酸カルシウムの3 重量% 水性溶液、
- (c) 0.54 配の塩化マグネシウム 6 水塩の 3 重量% 水性溶液、
- (d) 0 . 3 6 ㎡の塩化亜鉛の3 重量%水性溶液。 ノルビキシン/2 価金属塩試料は3 0 分 攪拌する。次に低-メトキシル ペクチンの2 重量%水性溶液6. 0 ㎡を各試料に添加する。各混合物は水の添加により100㎡の容量に調整後、30分

時間透析した。この部分特製ピート ジュースの pliは苛性カリにより 8. 0 に調整する。

〇・〇39重量%の色素を含むこのピート ジュース 溶液 1 8 . 〇 w に、 5 . 〇 w の 塩化カルシウム 2 水塩の 3 重量%水性溶液を添加する。次にこの混合物は環境温度で 2 〇分慢拌する。次にアラビアガムの 2 重量%水性溶液 1 〇 w を添加する。混合物は水により最終容量 1 〇 〇 w に稀釈し、次の組成:

77.15 重量% 蔗糖 12.34 重量% クエン酸カリウム 0.04 重量% クエン酸 0.21 重量% リンゴ酸 0.21 重量% アスコルピン酸 0.04 重量% キイチゴ フレーバ 0.01 重 最 % 液体着色料 10.00 重量% を有する液体キイチゴ飲料に対し直接食用着色物 質として使用する。

- 24 -

提拌し、 □ | は 塩酸により 3 . 0 に調整する。次に各着色料調製物は直接食用着色料として使用し、例 2 で製造したものと同じ飲料を製造する。

それぞれの飲料調製物の各々は透明、橙色を有し、3.5のpllを有する。

例 9

- 25 -

む限り、 2 価カチオンの追加の外部源は不必要である。

代理人 浅 村 皓

- 27 -

第1頁の続き

⑦発 明 者 エライン レギナ ウ アメリカ合衆国コネチカット州シャーマン、チェスナット エドラル ヒル ロード、アールアール2、ピー、オー、ボックス 480エイ